

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-63907

(43) 公開日 平成9年(1997)3月7日

(51) Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 G 9/058

H 0 1 G 9/00

3 0 1 A

C 0 1 B 31/10

C 0 1 B 31/10

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-240580

(22) 出願日 平成7年(1995)8月24日

(71) 出願人 000002934

武田薬品工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号

(72) 発明者 安達 清

兵庫県神戸市灘区箕岡通1丁目2番3号

(72) 発明者 黒崎 武雄

大阪府大阪市淀川区加島1丁目2-3-403

(74) 代理人 弁理士 谷 良隆

(54) 【発明の名称】 電気二重層コンデンサの電極用活性炭

(57) 【要約】

【課題】これまで提案されてきた活性炭を分極性電極とする電気二重層コンデンサは、静電容量の経時的劣化が著しいか、または電極の単位容積当りの静電容量が不足で、新規用途開発の障害となっていた。

【解決手段】本発明においては水蒸気賦活されたヤシ殻活性炭であって、中位径が $6\sim 10\mu\text{m}$ 、且つBET比表面積が $1000\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ である活性炭を電解液を使用する電気二重層コンデンサの電極として用いることにより、電極の単位体積当り高い静電容量を長期に亙り保持する電気二重層コンデンサの開発に成功した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】水蒸気賦活されたヤシ殻活性炭であって、中位径が $6\sim 10\mu\text{m}$ 且つ、BET比表面積が $1000\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ である電解液を使用する電気二重層コンデンサの電極用活性炭。

【請求項2】中位径が $7\sim 9\mu\text{m}$ である請求項1記載の活性炭。

【請求項3】電解液が有機溶媒系のもので、BET比表面積が $1200\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ である請求項1または2記載の活性炭。

【請求項4】電解液が水溶液系のもので、BET比表面積が $1000\sim 1300\text{m}^2/\text{g}$ である請求項1または2記載の活性炭。

【請求項5】電解液が硫酸である請求項1、2または4記載の活性炭。

【請求項6】請求項1記載の活性炭からなる電気二重層コンデンサ電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電解液を使用する電気二重層コンデンサの電極として好適な活性炭に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電気二重層コンデンサは、固体と液体の界面に生じる電気二重層を利用したコンデンサであり、静電容量が電池と比べ非常に大きく、且つ充放電サイクル特性や急速充電にも優れ、またメンテナンスフリーで、環境汚染を招く恐れがないため、マイコンやICメモリの小型バックアップ電源として最近特に注目されている。電気二重層コンデンサにおける上記固体は極性電極であり、通常粉末活性炭が使用される。電気二重層コンデンサに用いられる電解液は、有機溶媒系と水溶液系に大別される。有機溶媒系は耐電圧が高いため小型化に有利であり、また外装に金属を用いることもできる。水溶液系では電解液の導電率が高いために低等価直列抵抗(ESR)化に向いており、湿度に影響されず環境特性に優れるという特徴を有している。このような有利な特性を有する電気二重層コンデンサにおいて、もし電極の単位容積当たりの静電容量をさらに高めることができれば、その用途は単にマイコンやICメモリのバックアップ電源にとどまらず、たとえば、各種モータの初期駆動、電気自動車、排気ガス浄化触媒のプレヒータ等の電源としても有望である。そこで、電極の単位容積当たり一層高容量の電気二重層コンデンサを得るためこれまで様々な改良が試みられてきた。その一つに電極となる活性炭の改良がある。

【0003】コンデンサ素子の容量は、用いる活性炭電極の表面積と電解液中の電気二重層容量によって決定されるのであるから、容量密度の向上を図るには理論上比表面積の大きな活性炭を用いるのが有利である。そこで

たとえば、特開昭63-78514に示されているように石油コークスを原料とし、比表面積が $2000\sim 3500\text{m}^2/\text{g}$ で、かさ密度が $0.2\sim 1.0\text{g}/\text{ml}$ 、全細孔容積 $0.5\sim 3.0\text{ml}/\text{g}$ といった比較的高比表面積活性炭の電極への利用が提案されている。また特開平7-135127には、高容量電気二重層コンデンサの電極として活性炭の酸素原子/炭素原子比が0.1以上という特性を有する活性炭、特にフェノール樹脂系活性炭と結合剤としてフェノール樹脂を用いた活性炭でその特性を有するものも提案されている。さらに、特再平03-812203には、活性炭原料をアルカリ金属の水酸化物浴中 700°C 未満で熱処理して得られる高静電容量の炭素質素材も提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これまでに提案されている電気二重層コンデンサ電極用活性炭のうち、たとえばアルカリや塩化亜鉛などの薬品で賦活されたいわゆる薬品賦活炭は、製造直後は 250F ファラッド(F)/ml以上という極めて高い静電容量を示すものもあるが、その静電容量は短時間内に著しい経時低下を起こし、6カ月以上経過するとその静電容量は製造当初の10分の1以下に低下してしまい、実用には供し難い。これに対して、水蒸気賦活などの薬品によらない賦活法で製造された活性炭は静電容量の経時低下は殆どないものの、これまで実用化されて来たもののうち、有機溶媒系電解質を用いるものでは高々 $20\text{F}/\text{g}$ 、 $8\text{F}/\text{ml}$ 程度、水溶液系電解質を用いるものでも高々 $40\text{F}/\text{g}$ 、 $16\text{F}/\text{ml}$ 程度であり、前述した新たな用途開発のためには、さらにその電極体積当りの静電容量を一段と高める必要がある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、単位容積当り静電容量がより大なる電気二重層コンデンサ電極を得るために、使用する粉末活性炭の原料の種類、賦活法、活性炭の比表面積、粒子径などの相互の関係について鋭意研究を重ねた結果、水蒸気賦活された活性炭であって、これまで高い静電容量を得るのに好適と思われていた $2000\sim 3500\text{m}^2/\text{g}$ のBET比表面積のものよりやや低めの $1000\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ のBET比表面積で、且つ中位径が $6\sim 10\mu\text{m}$ とこれまでこの分野で用いられてきた活性炭の粒径よりやや大なる粒径を有する活性炭が思いがけなくも電極の単位容積当り極めて高い静電容量の電気二重層コンデンサを与え、しかもその高静電容量が6カ月以上の長期に亘って殆ど低下しないということを知見し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、(1)水蒸気賦活されたヤシ殻活性炭であって、中位径が $6\sim 10\mu\text{m}$ 且つ、BET比表面積が $1000\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ である電解液を使用する電気二重層コンデンサの電極用活性炭、(2)中位径が $7\sim 9\mu\text{m}$ である(1)記載の活性炭、(3)電解液が有

機溶媒系のもので、BET比表面積が1200~1500 m^2/g である(1)または(2)記載の活性炭、

(4)電解液が水溶液系のもので、BET比表面積が1000~1300 m^2/g である(1)または(2)記載の活性炭、(5)電解液が硫酸である(1)、(2)または(4)記載の活性炭、(6)(1)記載の活性炭からなる電気二重層コンデンサ電極、である。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる活性炭の原料には、イオウなどの不純物の含量が少ないヤシ殻が用いられる。このヤシ殻は、通常の炭化条件、たとえば400~800℃で30分~3時間程度熱処理をして炭化し、得られたヤシ殻炭を10~100メッシュに破碎して、500~1000℃、通常は約850℃前後の温度で、10分~10時間、好ましくは30分~5時間かけて、水蒸気賦活する。この水蒸気賦活においては、賦活温度が低く、賦活時間が短ければ、得られる活性炭の比表面積は小となり、賦活温度が高く賦活時間が長くなるに従って、比表面積は大となる。得られた賦活炭は水洗、乾燥し、目的とする粒度に粉碎し、必要により分級により粒度を調整する。本発明の目的に適う活性炭の粒度はコールターカウンタで測定した中位径が6~10 μm 、好ましくは7~9 μm 、さらに好ましくは7.5~8.5 μm である。またその活性炭のBET比表面積は1000~1500 m^2/g のものであり、特に電気二重層コンデンサに用いる溶媒が、たとえば、プロピレンカーボネートのような有機溶媒系の場合、活性炭のBET比表面積としては通常1200~1500 m^2/g 、好ましくは1250~1450 m^2/g 、さらに好ましくは、1300~1400 m^2/g であり、溶媒がたとえば硫酸のような水溶液系である場合は、通常1000~1300 m^2/g 、好ましくは1050~1250 m^2/g 、さらに好ましくは1100~1200 m^2/g である。また活性炭のタップ法による見掛密度は、通常0.500~0.650 g/ml であり、特に電解液が有機溶媒系の場合は、0.530~0.600 g/ml が好ましく、水溶液系の場合は0.570~0.640 g/ml が好ましい。本発明の活性炭を用いて電気二重層コンデ*

*ンサの電極を製造するには、自体公知の方法を採用することができる。たとえば、活性炭、バインダおよび水の混合物を混合機でよく混練する。得られたペースト状混合物をロールを用いて圧延し、200~300℃程度の加熱下延伸処理をして、適当な厚み、たとえば0.6mm程度のシート状電極材料とする。このシート状電極材料を円板状に打ち抜いて分極性電極とする。

【0007】このようにして得られた円板状物を2~数枚セバレータを介して重ね、外装容器に収納して、その中に電解液を注入することにより電気二重層コンデンサユニットセルを作ることができる。電解液としては有機溶媒系のもものと水溶液系のもものがある。有機溶媒系電解液の溶媒としてはプロピレンカーボネートが一般的であり、電解質としてはこれまで知られている種々の第4級ホスホニウム塩、第4級アンモニウム塩のいずれもが使用できる。水溶液系電解液としては、希硫酸が一般的であるが、他の無機塩、たとえば4フッ化ホウ酸、硝酸なども使用できる。さらに水酸化カリ、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウムなどの無機塩を溶質とする水溶液も便宜に使用できる。それぞれの電解質の濃度は10~90重量%の範囲で適宜選択することができる。

【0008】実施例1

ヤシ殻を400~800℃で1時間炭化し、ロータリーキルンで850℃の加熱下それぞれ60分、90分、120分、180分間水蒸気賦活したものを洗浄、乾燥して粉碎し、コールターカウンタの測定による中位径7.5 μm の粉末活性炭(活性炭1~4)を得た。それぞれの活性炭から直径15mm、厚さ0.6mmの円板状電極を作り、それを2枚重ね合わせてコンデンサユニットセルの電極を作った。得られたそれぞれの粉末活性炭の物性、それから作られた上記電極と(C₂H₅)₄PBF₄ 0.5モル/プロピレンカーボネート電解液を用いて作ったコンデンサユニットセルの製造直後の静電容量および製造6カ月後のユニットセルの静電容量を測定し、その結果を〔表1〕に示す。

〔表1〕

活性炭	BET 比表面積 (m^2/g)	見掛密度 (g/ml)	静電容量			
			製造直後		製造6カ月後	
			F/g	F/ml	F/g	F/ml
1	940	0.635	19.1	12.1	19.0	12.0
2	1280	0.595	23.8	14.2	23.8	14.2
3	1340	0.575	25.0	14.4	25.0	14.4
4	1680	0.510	23.5	12.0	23.4	12.0

【0009】実施例2

ヤシ殻を400~800℃で1時間炭化し、流動炉で900℃の加熱下、それぞれ60分、90分、120分、180分間水蒸気賦活し、洗浄、乾燥粉碎して中位径

7.5 μm の粉末活性炭(活性炭5~8)を得た。それぞれの活性炭から実施例1と同様にしてコンデンサユニットセルの電極を作った。得られたそれぞれの粉末活性炭の物性、それから作られた上記電極と40%硫酸電解

液を用いて作ったコンデンサユニットセルの製造直後および製造6カ月後のコンデンサユニットセルの静電容量*を測定し、その結果を〔表2〕に示す。

活性炭	BET 比表面積 (m^2/g)	見掛け密度 (g/ml)	静電容量			
			製造直後		製造6カ月後	
			F/g	F/ml	F/g	F/ml
5	810	0.655	40.0	26.2	39.8	26.1
6	1140	0.640	51.5	33.0	51.3	32.9
7	1250	0.600	52.6	31.6	52.6	31.6
8	1650	0.510	53.5	26.5	53.4	26.4

【0010】実施例3

実施例1と同様にして作ったBET比表面積1350 m^2/g の活性炭を得、これを粉砕して、それぞれ粒径の異なる6種類の粉末活性炭（活性炭9～14）を得た。*

※実施例1と同様の方法で活性炭の物性、コンデンサユニットセルの静電容量を測定し、その結果を〔表3〕に示す。

【表3】

活性炭	中位径 (μm)	見掛け密度 (g/ml)	静電容量			
			製造直後		製造6カ月後	
			F/g	F/ml	F/g	F/ml
9	3.0	0.430	25.2	10.8	25.2	10.8
10	6.0	0.560	26.7	15.0	26.6	14.9
11	7.2	0.565	26.0	14.7	26.6	14.7
12	8.0	0.555	25.0	13.9	24.9	13.9
13	9.0	0.550	24.5	13.5	24.5	13.5
14	11.5	0.480	24.2	11.6	24.2	11.6

【0011】実施例4

実施例2と同様にして作ったBET比表面積1140 m^2/g の活性炭を得、これを粉砕して、それぞれ粒径の異なる6種類の粉末活性炭（活性炭15～20）を得た。★

★た。実施例2と同様の方法で活性炭の物性、コンデンサユニットセルの静電容量を測定し、その結果を〔表4〕に示す。

【表4】

活性炭	中位径 (μm)	見掛け密度 (g/ml)	静電容量			
			製造直後		製造6カ月後	
			F/g	F/ml	F/g	F/ml
15	3.0	0.485	49.8	24.1	49.8	24.1
16	6.0	0.620	51.6	32.0	51.5	31.9
17	7.2	0.630	52.5	33.1	52.3	33.0
18	8.0	0.625	52.5	32.8	52.2	32.6
19	9.0	0.620	49.8	30.9	49.7	30.8
20	11.5	0.510	48.3	24.6	48.3	24.6

【0012】

【発明の効果】本発明の電気二重層コンデンサの電極用活性炭は、電極の単位容積当たり高い静電容量の電極を

与え、しかも充放電の繰り返しや経時による劣化が低く、長期に亘り安定した高静電容量の確保が可能である。